

16-  
66-

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of  
the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Off nlegungsschrift  
⑪ DE 3300044 A1

⑤ Int. Cl. 3:  
B01J 23/88  
C 07 C 47/22  
C 07 C 45/35

⑦ Aktenzeichen: P 33 00 044.1  
⑧ Anmeldetag: 3. 1. 83  
⑨ Offenlegungstag: 14. 7. 83

DE 3300044 A1

③ Unionspriorität: ③ ③ ③  
06.01.82 JP P406-82

⑦ Anmelder:  
Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co. Ltd., Osaka, JP

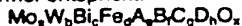
⑦ Vertreter:  
Kraus, W., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Weisert, A.,  
Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

⑦ Erfinder:  
Takata, Masahiro; Aoki, Ryuji; Sato, Takahisa,  
Himeji, Hyogo, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤ Katalysator für die Oxidation von Propylen

Die Erfindung betrifft einen Katalysator für die Verwendung bei der Herstellung von Acrolein in hoher Selektivität und Ausbeute durch katalytische Dampfphasenoxidation von Propylen. Der Katalysator weist eine Zusammensetzung auf, die der folgenden Formel entspricht:



wobei A Nickel und/oder Kobalt; B ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall und/oder Thallium; C Phosphor, Arsen, Bor und/oder Niob; D Silicium, Aluminium und/oder Titan; und a, b, c, d, e, f, g, h bzw. x die Atomverhältnisse von Mo, W, Bi, Fe, A, B, C, D und O bedeuten, wobei a für 2 bis 12 und b für 0 bis 10 steht, die Summe von a und b 12 beträgt; c für 0,1 bis 10,0, d für 0,1 bis 10,0, e für 2 bis 20, f für 0,005 bis 3,0, g für 0 bis 4, h für 0,5 bis 5 steht und x eine Zahl bedeutet, die durch die Atomwertigkeiten der individuellen Elemente bestimmt wird. Der Katalysator liegt in Form eines Hohlzylinders vor.

(33 00 044)

DE 3300044 A1

3300044



Nummer:

Int. Cl.<sup>3</sup>:

Anmeldetag:

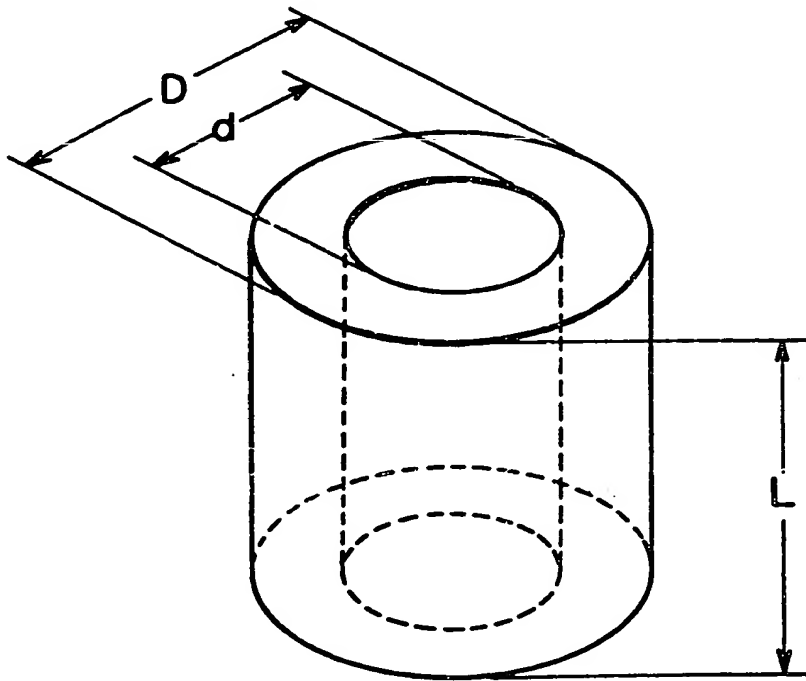
Offenlegungstag:

3300044

B01 J 23/38

3. Januar 1983

14. Juli 1983



KRAUS & WEISERT

3300044

PATENTANWÄLTE

UND ZUGELASSENE VERTRETER VOR DEM EUROPÄISCHEN PATENTAMT

DR. WALTER KRAUS DIPLOM-CHEMIKER · DR.-ING. ANNEKÄTE WEISERT DIPL.-ING. FACHRICHTUNG CHEMIE  
IRMGARDSTRASSE 15 · D-8000 MÜNCHEN 71 · TELEFON 089/797077-797078 · TELEX 05-212156 kpat d  
TELEGRAMM KRAUSPATENT

3567 AW/My

NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO., LTD.

Osaka, Japan

---

Katalysator für die Oxidation von Propylen

---

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Katalysator für die Oxidation von Propylen, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator eine Zusammensetzung besitzt, die durch die folgende Formel



angegeben wird, worin

A mindestens ein Element aus der Gruppe Nickel und Kobalt bedeutet,

B mindestens ein Element aus der Gruppe Alkalimetall, Erdalkalimetall und Thallium bedeutet,

00.01.88

3300044

2

- 1 C mindestens in Element aus der Gruppe Phosphor,  
Arsen, Bor und Niob bedeutet,  
D mindestens ein Element aus der Gruppe Silici-  
um, Aluminium und Titan bedeutet,
- 5 a, b, c, d, e, f, g, h bzw. x die Atomverhältnis-  
se von Mo, W, Bi, Fe, A, B, C, D und O bedeuten,  
a für 2 bis 12 steht,  
b für 0 bis 10 steht,  
die Summe von a und b 12 beträgt,
- 10 c für 0,1 bis 10,0 steht,  
d für 0,1 bis 10,0 steht,  
e für 2 bis 20 steht,  
f für 0,005 bis 3,0 steht,  
g für 0 bis 4 steht,
- 15 h für 0,5 bis 15 steht und  
x eine Zahl bedeutet, die durch die Atomwertig-  
keiten der individuellen Elemente bestimmt wird,  
wobei er in Form eines hohlen Zylinders mit einem Außen-  
durchmesser von 3,0 bis 10,0 mm, einem Innendurchmesser  
20 von dem 0,1- bis 0,7fachen des Außendurchmessers und ei-  
ner Länge von dem 0,5- bis 2,0fachen des Außendurchmessers  
geformt ist.
2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeich-  
25 net, daß  $\frac{D-d}{2}$ , worin D der Außendurchmessers des Hohl-  
zylinders und d der Innendurchmesser des Hohlzylinders  
ist, 1,0 bis 4,0 mm beträgt.
3. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeich-  
30 net, daß c 0,5 bis 5,0; d 0,5 bis 5,0; e 3 bis 15; f 0,01  
bis 2,5; g 0 bis 2 und h 1 bis 10 bedeuten.

1

B s c h r i b u n g

Die Erfindung betrifft einen Katalysator für die Verwendung bei der Herstellung von Acrolein mit hoher Selektivität und Ausbeute durch katalytische Dampfphasenoxidation von Propylen mit Luft oder einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas.

Für die Herstellung von Acrolein durch katalytische Dampfphasenoxidation von Propylen wurden bereits viele Katalysatoren vorgeschlagen. Einige von ihnen werden industriell verwendet. Solche Katalysatoren werden beispielsweise in den US-PSen 3 907 712, 3 890 248, 3 778 386, 4 008 280, 3 970 702 und 3 761 424 beschrieben. Die in diesen Patentschriften beschriebenen Katalysatoren sind kugelförmige oder feste, zylindrische, geformte Gegenstände aus Katalysatormassen auf der Grundlage von Molybdän.

Obgleich diese Katalysatoren tatsächlich bei industriellen Verfahren verwendet werden, ist es nicht möglich, mit ihnen Acrolein mit hohen Selektivitäten und Ausbeuten zu erhalten, wie es in den spezifischen Beispielen in diesen Patentschriften beschrieben wird. Bei der tatsächlichen industriellen Anwendung verläuft die katalytische Dampfphasen-Oxidationsreaktion von Propylen sehr exotherm, und es werden ungewöhnlich erhitzte Hochtemperaturzonen, die als "heiße Flecken" bezeichnet werden, in der Katalysatorschicht gebildet, und die Oxidationsreaktion verläuft übermäßig stark. Da die Höhe der Katalysatorschicht groß ist und der Druck in der Katalysatorschicht vom Einlaß der Schicht in Richtung auf ihren Auslaß variiert, verläuft die Reaktion alles andere als ideal.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, diese Nachteile zu beseitigen und einen Katalysator für

- 1 die Herstellung von Acrol in mit hoher Selektivität und  
in hoher Ausbeute zur Verfüng zu stellen.

Die Anmelderin hat gefunden, daß die obige Aufgabe durch  
5 einen Formkörper mit einer spezifizierten Form, die sich  
von den kugelförmigen oder festen, zylindrischen Formen  
nach dem Stand der Technik unterscheidet, gelöst werden  
kann, wobei der Formkörper aus einer Katalysatormasse mit  
spezifizierten Anteilen der Bestandteile hergestellt  
10 wird.

In der beigefügten Zeichnung ist eine perspektivische  
Ansicht des erfindungsgemäßen Katalysators zur Erläute-  
rung dargestellt.

- 15 Gegenstand der Erfindung ist ein Katalysator für die Oxi-  
dation von Propylen. Der Katalysator besitzt eine Zusam-  
mensetzung, die der folgenden allgemeinen Formel



- 20 entspricht, worin

A mindestens ein Element, ausgewählt aus der  
Gruppe Nickel und Kobalt, bedeutet,

- B mindestens ein Element, ausgewählt aus der  
25 Gruppe Alkalimetalle, Erdalkalimetalle und Thallium, be-  
deutet,

C mindestens ein Element, ausgewählt aus der  
Gruppe Phosphor, Arsen, Bor und Niob, bedeutet,

- D mindestens ein Element, ausgewählt aus der  
30 Gruppe Silicium, Aluminium und Titan, bedeutet,

a, b, c, d, e, f, g, h und x jeweils die Atomver-  
hältnisse von Mo, W, Bi, Fe, A, B, C, D und O bedeuten,

a 2 bis 12 bedeutet,

b 0 bis 10 bedeutet,

- 35 die Summe von a und b 12 beträgt,

00.01.83

3300044

5

- 1 c 0,1 bis 10,0 und vorzugsweis 0,5 bis 5,0 be-  
d utet,  
d 0,1 bis 10,0 und vorzugsweise 0,5 bis 5,0 be-  
deutet,  
5 e 2 bis 20 und vorzugsweise 3 bis 15 bedeutet,  
f 0,005 bis 3,0 und vorzugsweise 0,01 bis 2,5  
bedeutet,  
g 0 bis 4 und vorzugsweise 0 bis 2 bedeutet,  
h 0,5 bis 15 und vorzugsweise 1 bis 10 bedeutet  
10 und  
x eine Zahl bedeutet, die durch die Atomwertig-  
keiten der individuellen Elemente bestimmt ist.  
Der Katalysator wird in Form eines hohlen Zylinders mit  
einem Außendurchmesser D von 3,0 bis 10,0 mm, einem In-  
15 nendurchmesser d von dem 0,1- bis 0,7fachen des Außen-  
durchmessers und einer Länge L von dem 0,5- bis 2,0fachen  
des Außendurchmessers geformt.  
Wenn L kleiner als D ist, wird L geeigneterweise als  
20 "Dicke" und nicht als "Länge" bezeichnet, und die Form  
des geformten Katalysators wird geeigneterweise als Form  
eines "Ringes" und nicht als "Hohlzylinder" bezeichnet.  
Der erfindungsgemäße Katalysator ist nicht nur für die  
25 Herstellung von Acrolein aus Propylen von Vorteil, son-  
dern ebenfalls für die Verwendung als Katalysator für  
die erste Stufe bei dem Verfahren zur Herstellung von  
Acrylsäure, da die Gesamtausbeute an Acrolein und Acryl-  
säure sehr hoch ist.  
30 Der erfindungsgemäße Katalysator besitzt den Vorteil, daß  
seine geometrische Oberfläche vergrößert ist, da er als  
Hohlzylinder oder als Ring vorliegt, und daß dadurch die  
Umwandlung von Propylen erhöht wird und daß das in den  
35 Poren des Katalysators gebildete Acrolein schneller darin  
diffundiert als im Falle eines festen, zylindrischen Ka-



- 1 talsators und die darauffolgende Umsetzung des Acrolins  
in Acrylsäure, Essigsäure, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid  
verringert ist.
- 5 Bei dem erfindungsgemäßen Katalysator nimmt der Druckab-  
fall in der Katalysatorschicht ab und die Kosten für das  
elektrisch angetriebene Gebläse bei der industriellen Her-  
stellung können verringert werden, obgleich dies natür-  
licherweise von dem erfindungsgemäßen Katalysator, der  
10 als Hohlzylinder oder in Ringform vorliegt, erwartet wer-  
den kann. Das folgende Beispiel 8 und das Vergleichsbei-  
spiel 1 zeigen, daß der Druckabfall in einer Schicht des  
zylindrischen Katalysators mit einem Durchmesser von  
6,0 mm und einer Länge von 6,6 mm den gleichen Wert be-  
15 sitzt wie derjenige in einer Schicht aus einem hohl-  
zylindrischen Katalysator mit einem Außendurchmesser (D)  
von 5,0 mm, einem Innendurchmesser (d) von 2,0 mm und ei-  
ner Länge (L) von 5,5 mm. Erfindungsgemäß ist es daher  
möglich, die Größe der Katalysatorteilchen in größerem  
20 Ausmaß zu verringern und somit die geometrische Oberflä-  
che des Katalysators zu erhöhen und dadurch eine entspre-  
chend höhere Aktivität und höhere Ausbeuten zu erhalten.

- Der erfindungsgemäße Katalysator besitzt weiterhin den  
25 Vorteil, daß er eine lange, aktive Gebrauchsdauer auf-  
weist. Da er in hohlzylindrischer oder ringförmiger Form  
vorliegt, wird der Effekt bei der Entfernung der Hitze  
aus Bereichen mit ungewöhnlich hoher Temperatur oder den  
heißen Flecken verbessert und die Wärmeerzeugung durch  
30 die nachfolgende Reaktion zu Acrylsäure, Essigsäure, Koh-  
lendioxid und Kohlenmonoxid wird verringert. Dementspre-  
chend nimmt die Temperatur der heißen Flecken ab und die  
Geschwindigkeit bei der Erhöhung des Druckabfalls, be-  
dingt durch die Sublimation von Molybdän, einem Katalysa-  
35 torbestandteil, während der Reaktion wird verringert und  
die Gebrauchsdauer des Katalysators wird verlängert.

000188

3300044

7

- 1 Der erfindungsgemäße Katalysator wird nach an sich bekannten Verfahren hergestellt. Beispielsweise kann die Katalysatormasse in Form eines Pulvers oder Tons, erhalten durch Präzipitation, Verkneten und dergl., nachdem gegebenenfalls geringe Mengen an Carbonblack (Ruß), Stearinsäure, Stärke, Polyacrylsäure, Mineral- oder Pflanzenöl, Wasser, etc. zugegeben wurden, zu einer hohlzylindrischen oder ringförmigen Form mittels einer Tablettierungsmaschine, einer Extrusionsverformungsmaschine oder dergl. verformt werden und in einem Luft- oder Stickstoffstrom bei einer Temperatur von 150 bis 450°C unter Bildung eines Katalysators in Form der Katalysatoroxide mit der Zusammensetzung  $\text{Mo}_a\text{W}_b\text{Bi}_c\text{Fe}_d\text{A}_e\text{B}_f\text{C}_g\text{D}_h\text{O}_x$  calciniert werden.
- 15 Ausgangsmaterialien für den erfindungsgemäßen Katalysator sind bevorzugt Verbindungen, die bei dem katalytischen Herstellungsverfahren, wie oben beschrieben, in die Oxide überführt werden können. Beispiele sind die Nitrate, Ammoniumsalze, Salze organischer Säuren, Hydroxide, Oxide, Metallsäuren und Ammoniumsalze von Metallsäuren. Beispiele für Alkalimetalle sind Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium. Kalium, Rubidium und Cäsium sind bevorzugt. Beispiele von Erdalkalimetallen sind Magnesium, Calcium, Barium und Strontium. Calcium und Barium sind bevorzugt.

Bei der vorliegenden Erfindung ist die Form des Katalysators von größter Bedeutung. Aus den Vergleichsbeispielen folgt, daß, wenn der Katalysator die oben angegebene Zusammensetzung besitzt, jedoch nicht als Hohlzylinder oder in ringförmiger Form, wie oben angegeben, vorliegt, er nicht die gewünschte Leistung zeigt. Der erfindungsgemäße Katalysator zeigt eine sehr gute katalytische Wirkung, wenn er in eine Hohlzylinderform geformt wurde, die eine durchschnittliche Dicke, d.h.  $\frac{D-d}{2}$ , von 1,0 bis 4,0 mm aufweist. Bevorzugt beträgt die Wanddicke minde-

- 1 stens 1,0 mm, da eine zu geringe Wanddicke eine Verringerung in der Festigkeit des Katalysators zur Folge hätte.

Propylen wird in der Dampfphase in Anwesenheit des erfindungsgemäßen Katalysators oxidiert, indem man ein Gasgemisch, das 1 bis 10 Vol-% Propylen, 5 bis 18 Vol-% molekularen Sauerstoff, 0 bis 60 Vol-% Dampf und 20 bis 70 Vol-% Inertgas (wie Stickstoff oder Kohlendioxid) enthält, über den Katalysator bei einer Temperatur von 250 bis 450°C und einem Druck von Atmosphärendruck bis 10 at mit einer Kontaktzeit von 0,5 bis 10,0 Sekunden leitet.

Die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele erläutern die Erfindung.

Die Konversion bzw. Umwandlung, die Selektivität und die Ausbeute bei einem Durchgang werden wie folgt definiert.

$$20 \text{ Umwandlung}(\%) = \frac{\text{Mol an umgesetztem Propylen}}{\text{Mol an zugeführtem Propylen}} \times 100$$

$$\text{Selektivität}(\%) = \frac{\text{Mol an gebildetem, ungesätt. Carbonyl}}{\text{Mol an umgesetztem Propylen}} \times 100$$

Ausbeute bei einem Durchgang (%) =

$$25 \frac{\text{Mol an gebildetem, ungesättigtem Carbonyl}}{\text{Mol an zugeführtem Propylen}} \times 100$$

#### B e i s p i e l 1

2124 g Ammoniummolybdat und 648 g Ammonium-parawolframat werden in 3000 ml destilliertem Wasser gelöst und dann wird unter Rühren erhitzt. Die entstehende Lösung wird als Lösung A bezeichnet.

Getrennt werden 1400 g Kobaltnitrat in 400 ml destilliertem Wasser gelöst; 486 g Eisen(III)-nitrat werden in 400 ml destilliertem Wasser gelöst; und 584 g Wismutnitrat werden zu 600 ml destilliertem Wasser, ange-

00100

3300044

- 1 säuert mit 120 ml konzentrierter Salpetersäure, zugeben.

Ein Gemisch der drei Lösungen wird tropfenweise zu der  
5 Lösung A zugesetzt und anschließend wird eine Lösung von 488 g Silikasol mit einem Gehalt an 20 Gew.% Siliciumdioxid und 4,04 g Kaliumhydroxid in 300 ml destilliertem Wasser zugesetzt.

- 10 Die entstehende Suspension wird unter Rühren erhitzt und zur Trockene eingedampft, pulverisiert und dann zu einer Hohlzylinderform mit einem Außendurchmesser (D) von 6,0 mm, einem Innendurchmesser (d) von 1,0 mm und einer Länge (L) von 6,6 mm verformt. Das verformte Produkt wird  
15 6 h in Luft bei 450°C calciniert. Der entstehende Katalysator besitzt die folgende elementare Zusammensetzung mit Ausnahme von Sauerstoff (Atomverhältnis)



- 20 1500 ml des entstehenden Katalysators werden in ein Stahlreaktionsrohr mit einem Durchmesser von 25,4 mm bis zu einer Katalysatorschichtlänge von 2960 mm gegeben. Bei einer Reaktionstemperatur von 320°C wird ein Gasgemisch aus 7 Vol-% Propylen, 12,6 Vol-% Sauerstoff, 10 Vol-% Dampf  
25 und 70,4 Vol-% Stickstoff in das Reaktionsrohr eingeleitet und bei einer Kontaktzeit von 2,25 sec umgesetzt. Der Druckabfall und  $\Delta T$  (die Differenz zwischen der Reaktionstemperatur und der Temperatur des heißen Flecks) während der Reaktion und die Ausbeuten an Produkten sind in Tabelle 1 aufgeführt.  
30

#### Beispiel 2

- Das Verfahren von Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, daß der Innendurchmesser des Katalysators zu  
35 2,0 mm geändert wird. Der Druckabfall und  $\Delta T$  während der

- 1 Reaktion und die Ausbeuten an Produkten sind in Tabelle 1 angegeben.

### Beispiel 3

- 5 Das Verfahren des Beispiels 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, daß der Innendurchmesser des Katalysators zu 3,0 mm geändert wird. Der Druckabfall und  $\Delta T$  während der Reaktion und die Produktausbeuten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

10

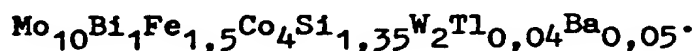
### Vergleichsbeispiel 1

- Die gemäß Beispiel 1 hergestellte Katalysatormasse wird zu einer festen, zylindrischen Form mit einem Durchmesser von 6,0 mm und einer Länge von 6,6 mm verformt und auf  
15 gleiche Weise wie in Beispiel 1 calciniert. Unter Verwendung des entstehenden Katalysators wird die gleiche Reaktion wie in Beispiel 1 durchgeführt. Der Druckabfall und  $\Delta T$  während der Reaktion sowie die Produktausbeuten sind in Tabelle 1 angegeben.

20

### Beispiel 4

- Ein Katalysator wird in Form eines Hohlzylinders mit einem Außendurchmesser (D) von 4,0 mm, einem Innendurchmesser (d) von 1,0 mm und einer Länge (L) von 4,4 mm verformt, wobei er auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt wurde, mit der Ausnahme, daß Thalliumnitrat und Bariumnitrat anstelle von Kaliumhydroxid verwendet wurden. Der entstehende Katalysator besitzt die folgende Elementarzusammensetzung (Atomverhältnis) ausgenommen Sauerstoff  
30



- Unter Verwendung dieses Katalysators wird die in Beispiel 1 beschriebene Umsetzung durchgeführt. Der Druckabfall und  $\Delta T$  während der Reaktion sowie die Produktausbeuten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

35

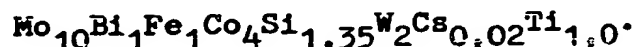
1 Vergleichsbeispiel 2

Die in Beispiel 1 4 hergestellte Katalysatormasse wird zu einer Form eines festen Zylinders mit einem Durchmesser von 4,0 mm und einer Länge von 4,4 mm geformt und gemäß Beispiel 1 calciniert. Unter Verwendung des entstehenden Katalysators wird die in Beispiel 1 beschriebene Umsetzung durchgeführt. Der Druckabfall und  $\Delta T$  während der Reaktion sowie die Produktausbeuten sind in Tabelle 1 gezeigt.

10 Beispiel 5

Ein Katalysator, der zu einer Hohlzylinderform mit einem Außendurchmesser (D) von 8,0 mm, einem Innendurchmesser (d) von 3,0 mm und einer Länge (L) von 8,8 mm verformt wurde, wird auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß Cäsiumnitrat anstelle von Kaliumhydroxid verwendet wird und Titandioxid zusammen mit 20 Gew.% Silikasol zugesetzt wird. Der entstehende Katalysator hat die folgende Elementarzusammensetzung (Atomverhältnis) ausgenommen Sauerstoff

20



Unter Verwendung dieses Katalysators wie die Reaktion gemäß Beispiel 1 durchgeführt. Der Druckabfall und  $\Delta T$  während der Reaktion sowie die Produktausbeuten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

25

Vergleichsbeispiel 3

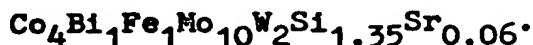
Die in Beispiel 5 hergestellte Katalysatormasse wird in die Form eines festen Zylinders mit einem Durchmesser von 8,0 mm und einer Länge von 8,8 mm verformt und gemäß Beispiel 5 calciniert. Unter Verwendung des entstehenden Katalysators wird die Reaktion gemäß Beispiel 1 durchgeführt. Der Druckabfall und  $\Delta T$  während der Reaktion sowie die Produktausbeuten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

35

Tabelle 1									
Beispiel (Bsp.) oder Vergleichs- beispiel (VglB.)	Form des Kataly- sators		Propylen- umwandlung (Mol-%)	Selektivität (Mol-%) Acrolein	Acryl- säure	Ausbeute bei einem Durch- gang (Mol-%) Acrolein	Acryl- säure	$\Delta T$ (°C)	Druckab- fall (mmHg)
	D (mm)	L (mm)							
Bsp. 1	6,0	1,0	6,6	86,6	10,2	83,3	9,8	68	130
Bsp. 2	6,0	2,0	6,6	90,6	6,8	87,0	6,5	60	110
Bsp. 3	6,0	3,0	6,6	92,3	5,2	88,1	5,0	51	90
VglB.1	6,0	-	6,6	83,9	12,8	80,1	12,2	75	140
Bsp. 4	4,0	1,0	4,4	88,7	8,1	86,9	7,9	74	170
VglB.2	4,0	-	4,4	84,6	11,5	81,9	11,1	86	210
Bsp. 5	8,0	3,0	8,8	90,4	6,6	82,7	6,0	40	65
VglB.3	8,0	-	8,8	85,6	10,2	77,3	9,2	53	80

1 B e i s p i e l 6

Ein in Form eines Hohlzylinders mit einem Außendurchmesser (D) von 6,0 mm, einem Innendurchmesser von 2,0 mm und einer Länge (L) von 6,6 mm geformter Katalysator wird gemäß Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß Strontiumnitrat anstelle von Kaliumhydroxid eingesetzt wird. Dieser Katalysator besitzt die folgende Elementarzusammensetzung (Atomverhältnis) ausgenommen Sauerstoff



10

Unter Verwendung des entstehenden Katalysators erfolgt die Umsetzung gemäß Beispiel 1. Der Druckabfall und  $\Delta T$  während der Reaktion sowie die Produktausbeuten sind in Tabelle 2 angegeben.

15

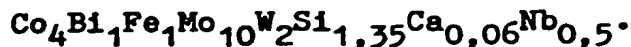
Vergleichsbeispiel 4

Die gemäß Beispiel 6 hergestellte Katalysatormasse wird in die Form eines festen Zylinders mit einem Durchmesser von 6,0 mm und einer Länge von 6,6 mm verformt. Unter Verwendung des entstehenden Katalysators wird die Reaktion gemäß Beispiel 1 durchgeführt. Der Druckabfall und  $\Delta T$  während der Reaktion sowie die Produktausbeuten sind in Tabelle 2 aufgeführt.

25 B e i s p i e l 7

Ein in Form eines Hohlzylinders mit einem Außendurchmesser (D) von 6,0 mm, einem Innendurchmesser (d) von 2,0 mm und einer Länge (L) von 6,6 mm geformter Katalysator wird gemäß Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß Calciumnitrat anstelle von Kaliumhydroxid verwendet wird und daß Niobpentoxid nach der Zugabe von Silikasol und Calciumnitrat zugesetzt wird. Der entstehende Katalysator besitzt die folgende Elementarzusammensetzung (Atomverhältnis) ausgenommen Sauerstoff

35





- 1 Unter Verwendung des Katalysators wird die Umsetzung gemäß Beispiel 1 durchgeführt. Der Druckabfall und  $\Delta T$  während der Reaktion sowie die Produktausbeuten sind in Tabelle 2 aufgeführt.

5

Vergleichsbeispiel 5

- Die in Beispiel 7 hergestellte Katalysatormasse wird in die Form eines festen Zylinders mit einem Durchmesser von 6,0 mm und einer Länge von 6,6 mm verformt und gemäß Beispiel 7 calciniert. Unter Verwendung des entstehenden Katalysators wird die in Beispiel 1 beschriebene Umsetzung durchgeführt. Der Druckabfall und  $\Delta T$  während der Reaktion sowie die Produktausbeuten sind in Tabelle 2 aufgeführt.

15

20

25

30

35

3300044

03.01.83

15

Tabelle 2

Beisp. (Bsp.) der Vergl. Beisp. (VglB.)	Form des Kataly- sators	D (mm)	d (mm)	L (mm)	Propylen- umwandl. (Mol-%)	Selektivität Acrolein	Acryl- säure	Ausbeute bei + einem Durchg. Acrolein- Acryl- in säure	$\Delta T$ (°C)	Druckabfall (mmHg)
Bsp. 6	6,0	2,0	6,6	95,4	90,5	6,5	86,3	6,2	55	110
VglB. 4	6,0	-	6,6	94,8	84,2	11,8	79,8	11,2	70	140
Bsp. 7	6,0	2,0	6,6	95,9	89,2	7,8	85,5	7,5	60	110
VglB. 5	6,0	-	6,6	95,2	92,8	15,3	78,8	12,7	75	140

+ in Mol-%

1 Beispiel 8

Die gleiche Katalysatormasse wie in Beispiel 1 wird in die Form eines Hohlzylinders mit einem Außendurchmesser (D) von 5,0 mm, einem Innendurchmesser (d) von 2,0 mm und einer Länge (L) von 5,5 mm verformt. Unter Verwendung dieses Katalysators erfolgt die in Beispiel 1 beschriebene Reaktion. Der Druckabfall während der Reaktion ist der gleiche wie in Vergleichsbeispiel 1.  $\Delta T$  und die Produkt- ausbeuten sind in Tabelle 3 aufgeführt.

10

15

20

25

30

35

3300044

03.01.83

17

1

5

10

15

20

25

30

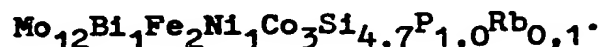
35

Tabelle 3

Beisp. (Bsp) od. Vergl. Beisp. (VglB.)	Form des Kataly- sators		Propylen- umwandl. (Mol-%)	Selektivität (Mol-%)		Ausbeute bei einem Durchgang (%)		$\Delta T$ (°C)		
	D (mm)	L (mm)		Acrolein säure	Acryl- säure	Acrolein Acryl- säure samt	insge- samt			
Bsp. 8	5,0	2,0	5,5	97,2	89,0	8,3	86,5	8,1	94,6	70
VglB.1	6,0	-	6,6	95,5	83,9	12,6	80,1	12,0	92,1	75

1 Beispiel 9

- Ein in die Form eines Hohlzylinders mit einem Außendurchmesser (D) von 6,0 mm, einem Innendurchmesser (d) von 2,0 mm und einer Länge (L) von 6,6 mm geformter Katalysator wird gemäß Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß Nickelnitrat zusammen mit Kobaltnitrat zugesetzt, Rubidiumnitrat anstelle von Kaliumhydroxid verwendet und Phosphorsäure anstelle von Ammonium-parawolframat zugesetzt wird und daß die Calciniierung 6 h bei 500°C erfolgt.
- Der entstehende Katalysator besitzt die folgende Elementarzusammensetzung (Atomverhältnis) ausgenommen Sauerstoff



- Unter Verwendung des entstehenden Katalysators wird die gleiche Umsetzung wie in Beispiel 1 durchgeführt. Der Druckabfall und  $\Delta T$  während der Reaktion sowie die Produktausbeuten sind in Tabelle 4 aufgeführt.

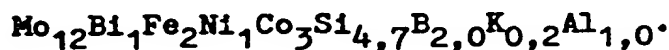
20 Vergleichsbeispiel 6

- Die in Beispiel 9 hergestellte Katalysatormasse wird in die Form eines festen Zylinders mit einem Durchmesser von 6,0 mm und einer Länge von 6,6 mm geformt und gemäß Beispiel 9 calciniert. Unter Verwendung des entstehenden Katalysators wird die Reaktion gemäß Beispiel 1 durchgeführt. Der Druckabfall und  $\Delta T$  während der Reaktion sowie die Produktausbeuten sind in Tabelle 4 gezeigt.

Beispiel 10

- Ein in die Form eines Hohlzylinders mit einem Außendurchmesser (D) von 6,0 mm, einem Innendurchmesser (d) von 2,0 mm und einer Länge (L) von 6,6 mm geformter Katalysator wird gemäß Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß Nickelnitrat und Aluminiumnitrat zusammen mit dem Kobaltnitrat zugegeben werden, Borsäure anstelle von Ammonium-parawolframat verwendet wird und die Calcinie-

- 1 rung 6 h bei 500°C durchgeführt wird. Der entstehende Katalysator besitzt die folgende Elementarzusammensetzung (Atomverhältnis) ausgenommen Sauerstoff



5

Unter Verwendung des entstehenden Katalysators wird die Reaktion gemäß Beispiel 1 durchgeführt. Der Druckabfall und  $\Delta T$  während der Reaktion sowie die Produktausbeuten sind in Tabelle 4 aufgeführt.

10

#### Vergleichsbeispiel 7

- Die in Beispiel 10 hergestellte Katalysatormasse wird in die Form eines Hohlzylinders mit einem Durchmesser von 6,0 mm und einer Länge von 6,6 mm verformt und gemäß
- 15 Beispiel 10 calciniert. Unter Verwendung des entstehenden Katalysators wird die Reaktion gemäß Beispiel 1 durchgeführt. Der Druckabfall und  $\Delta T$  während der Reaktion sowie die Produktausbeuten sind in Tabelle 4 angegeben.

20

25

30

35

Beisp. (Bsp.) od. Vergl. Beisp. (VglB.)	Form des Kataly- sators		L (mm)	Propylen- umwandl. (Mol-%)	Selektivität (Mol-%) Acrolein	Ausb. bei einem Durchgang (Mol-%) Acrolein	Acryl- säure	$\Delta T$ (°C)	Druck- abfall (mmHg)	
	D (mm)	d (mm)								
Bsp. 9	6,0	2,0	6,6	94,5	84,7	10,1	80,0	9,5	76	110
VglB. 6	6,0	-	6,6	94,0	78,9	13,3	74,2	12,5	97	140
Bsp. 10	6,0	2,0	6,6	93,4	80,0	10,8	74,7	10,1	70	110
VglB. 7	6,0	-	6,6	92,8	76,1	13,7	70,6	12,7	85	140

**1 Beispiel 11**

Im Anschluß an die in Beispiel 12 beschriebene Oxidationsreaktion von Propylen wird eine Reaktion der zweiten Stufe zur Herstellung von Acrylsäure folgendermaßen durchgeführt.

1500 ml eines Katalysators, hergestellt gemäß Beispiel 1 der US-PS 3 833 649, der ein katalytisches Oxid mit der Elementarzusammensetzung (Atomverhältnis, ausgenommen Sauerstoff) von  $\text{Mo}_{12}\text{V}_{4,6}\text{Cu}_{2,2}\text{Cr}_{0,6}\text{W}_{2,4}$  aufweist, abgeschieden auf Aluminiumoxid, werden in ein Stahlreaktionsrohr mit einem Durchmesser von 25,4 mm in einer Katalysatorschichtlänge von 3000 mm eingefüllt. Ein Reaktor, in dem die Temperatur des Heizmediums auf 255°C eingestellt wurde, wird mit dem Rohr verbunden. Das gemäß Beispiel 2 erhaltene Reaktionsgas wird schnell auf 250°C abgekühlt und direkt in den Reaktor geleitet. Am Ausgang des Reaktors der zweiten Stufe beträgt die Umwandlung von Propylen 96,8%. Die Ausbeute bei einem Durchgang an Acrylsäure beträgt 90,4% und vom restlichen Acrolein verbleiben nur Spuren Mengen.

Ende der Beschreibung.

25

30

35